

28.05.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 16 JUL 1999

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年11月 5日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第314490号

出 願 人

Applicant (s):

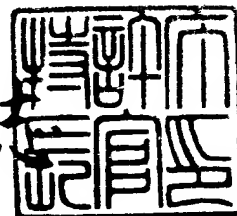
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山 建 志



出証番号 出証特平11-3043087

【書類名】	特許願
【整理番号】	984125
【提出日】	平成10年11月 5日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C05G 5/00 C08G 63/08 C08J 7/00
【発明の名称】	分解性被膜を有する粒状品
【請求項の数】	7
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府堺市浜寺南町 3 丁 4 - 1
【氏名】	大東 照政
【特許出願人】	
【識別番号】	000002901
【住所又は居所】	大阪府堺市鉄砲町 1 番地
【氏名又は名称】	ダイセル化学工業株式会社
【代表者】	児島 章郎
【代理人】	
【識別番号】	100090491
【郵便番号】	101
【住所又は居所】	東京都千代田区岩本町 2 丁目 5 番 1 2 号 サカエビル
【弁理士】	
【氏名又は名称】	三浦 良和
【電話番号】	03-5820-5771
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	026033
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1

特平 10-314490

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分解性被膜を有する粒状品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリカプロラクトン単独、又はポリカプロラクトンと天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、オレフィン重合物、オレフィンを含む共重合物、塩化ビニリデン重合物、塩化ビニリデンを含む共重合物、ジエン系重合物、ワックス類、石油樹脂、油脂およびその変性物からなる群から選ばれた 1 種以上の他の皮膜剤との混合物を粒状品の表面に被覆した後、放射線照射してなる分解性被膜を有する粒状品。

【請求項 2】 放射線照射ポリカプロラクトン単独、又は放射線照射ポリカプロラクトンと天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、オレフィン重合物、オレフィンを含む共重合物、塩化ビニリデン重合物、塩化ビニリデンを含む共重合物、ジエン系重合物、ワックス類、石油樹脂、油脂およびその変性物からなる群から選ばれた 1 種以上の他の皮膜剤との混合物を粒状品の表面に被覆してなる分解性被膜を有する粒状品。

【請求項 3】 分解性被膜を有する粒状品がコーティング肥料、コーティング農薬又はノーカーボン紙用マイクロカプセルである請求項 1 又は 2 に記載の分解性被膜を有する粒状品。

【請求項 4】 放射線処理後のポリカプロラクトンが、ゲル分率 0.05% 以上を有するものである請求項 1 又は 2 に記載の分解性被膜を有する粒状品。

【請求項 5】 生分解性セルロースエステルが、平均置換度 1.0～2.15、平均重合度 50～250、残存する硫酸量に対するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の当量比が 0.1～1.1 である酢酸セルロースエステルを含む生分解性セルロースエステルであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の分解性被膜を有する粒状品。

【請求項 6】 脂肪族ポリエステルが、炭素数 1～10 の直鎖又は分岐脂肪族ジオールと、炭素数 1～10 の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸からのポリエステル、又は炭素数 1～10 の直鎖又は分岐脂肪族ヒドロキシカルボン酸からのポリエステルであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の分解性被膜を有する

粒状品。

【請求項 7】 ポリカプロラクトンと他の皮膜剤との重量比率が 50～100 重量%：50～0 重量%である請求項 1 又は 2 に記載の分解性被膜を有する粒状品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分解性被膜で被覆された粒状品に関する。更に詳しくは、放射線照射ポリカプロラクトンを含む分解性被膜で被覆された粒状品、特に分解性被膜を有し、保存安定性に優れたコーティング肥料、コーティング農薬又はノーカーボン紙用マイクロカプセルに関する。

本発明に用いられる粒状品の被膜は、自然環境下に分解され、最終的に自然環境に残留しない。また該被膜中には、粒状品の溶出を調整するため、種々の助剤または薬剤を添加できる。

【0002】

【従来の技術】

従来、被膜で被覆された粒状品としては、徐放性、緩効性、遅効性等の肥料、農薬、医薬、香料等、又はノーカーボン紙用マイクロカプセルが知られている。

緩効性肥料は、作物の生育に応じて肥効を発現させようとする目的で、種々の肥効調節型の肥料が開発されている。特に粒状品の表面を皮覆材で覆った緩効性肥料は、数多く開示され、かつ市販されている。特公平 7-505 号公報、米国特許第 3295950 号、特公昭 40-28927 号、特公昭 44-28457 号公報、英国特許第 815829 号、特公昭 37-15832 号、特公昭 42-13681 号公報等で、種々の肥効調節型の肥料が提案されている。しかしながらこれらの肥効調節型の肥料は、いずれも肥料成分の溶出速度を調節することが困難であることが教示されている。

【0003】

これらに対し、特公昭 60-21952 号および特公昭 60-3040 号公報では、ポリオレフィンを主成分とした皮膜材が用いられ、粒状品の表面を被覆す

る際、粒状品に被膜材料の溶液を噴霧すると同時に、熱風流で乾燥することによる被膜形成方法が開示されている。この技術の特徴として、粒状品の溶出速度を調節することが可能なことが教示されており、かつ粒状品の表面に被膜を形成する上記の方法は広く実用に供されている。

更に、特公昭60-3040号、特開昭55-1672号公報等では、タルク等の無機粉体やイオウをポリオレフィン系樹脂等の被膜中に分散させることにより、溶出コントロール機能を維持し、併せて溶出後の残留被膜の崩壊や分解が促進されることが示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従来から提案されているこれらの粒状品では、被膜は、崩壊・分解を起こさず、又崩壊しても分解しないで土壤中に残留し、作物の生育、土壤環境や田畑周辺の用水・河川等に公害を引き起こす等の危険がある。この様な理由から、被膜が分解性を有し、肥効期間が調節可能な粒状品が強く望まれている。この様な分解性被膜において、分解性とは、光や酸素、微生物等により分解することを意味し、特に従来の被覆された粒状品においては、肥料成分の溶出速度を調節することは困難であり、肥効期間が天候・土壤等の環境に影響を受け易い等の欠点があった。また肥料成分溶出後の被膜が、分解されず長期にわたり土壤中に残留することが指摘されている。

【0005】

また、生分解性樹脂の応用も数多く試みられ、例えば特開平7-33576号公報にはポリカプロラクトン、ポリ乳酸、或いは、脂肪族ポリエステル化合物とセルロース誘導体、低分子量のポリエチレン、パラフィン等との組合せが記載されている。しかしながら、この場合に、用いられるポリカプロラクトンの融点が60℃であり、製品の輸送や貯蔵時にブロッキングを起こすことがある。また、ポリ乳酸や脂肪族ポリエステルは溶剤に対する溶解度が小さい為、実用上困難を伴う等、未だ十分満足なものは見当たらない。また、前記特公平7-505号公報にも、同様にポリカプロラクトンの被覆された粒状品が開示されている。

【0006】

また、コーティング肥料の他にコーティング農薬等についても同様の問題がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、被膜が分解性を有し、被膜の分解期間が調節可能な分解性被膜で被覆され、夏場の保存時にもブロッキングを生じない粒状品を製造するために、被膜材の選定について鋭意検討を行い、被膜材のカプロラク톤を放射線処理することにより、生分解性を保ってブロッキングを低下させることができることを見だし、本発明に到達した。

【0008】

すなわち本発明の1は、ポリカプロラク톤単独、又はポリカプロラク톤と天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、オレフィン重合物、オレフィンを含む共重合物、塩化ビニリデン重合物、塩化ビニリデンを含む共重合物、ジエン系重合物、ワックス類、石油樹脂、油脂およびその変性物からなる群から選ばれた1種以上の他の皮膜剤との混合物を粒状品の表面に被覆した後、放射線照射してなる分解性被膜を有する粒状品を提供する。

本発明の2は、放射線照射ポリカプロラク톤単独、又は放射線照射ポリカプロラク톤と天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、オレフィン重合物、オレフィンを含む共重合物、塩化ビニリデン重合物、塩化ビニリデンを含む共重合物、ジエン系重合物、ワックス類、石油樹脂、油脂およびその変性物からなる群から選ばれた1種以上の他の皮膜剤との混合物を粒状品の表面に被覆してなる分解性被膜を有する粒状品を提供する。

本発明の3は、分解性被膜を有する粒状品がコーティング肥料、コーティング農薬又はノーカーボン紙用マイクロカプセルである本発明の1又は2に記載の分解性被膜を有する粒状品を提供する。

本発明の4は、放射線処理後のポリカプロラク톤が、ゲル分率0.05%以上を有するものである本発明の1又は2に記載の分解性被膜を有する粒状品を提

供する。

本発明の5は、生分解性セルロースエステルが、平均置換度1.0～2.15、平均重合度50～250、残存する硫酸量に対するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の当量比が0.1～1.1である酢酸セルロースエステルを含む生分解性セルロースエステルであることを特徴とする本発明の1又は2に記載の分解性被膜を有する粒状品を提供する。

本発明の6は、脂肪族ポリエステルが、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジオールと、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸からのポリエステル、又は炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ヒドロキシカルボン酸からのポリエステルであることを特徴とする本発明の1又は2に記載の分解性被膜を有する粒状品を提供する。

本発明の7は、ポリカプロラクトンと他の皮膜剤との重量比率が50～100重量%：50～0重量%である本発明の1又は2に記載の分解性被膜を有する粒状品を提供する。

【0009】

本発明においては、分解性被膜は、放射線照射ポリカプロラクトン単独、又は放射線照射ポリカプロラクトンと天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、オレフィン重合物、オレフィンを含む共重合物、塩化ビニリデン重合物、塩化ビニリデンを含む共重合物、ジエン系重合物、ワックス類、石油樹脂、油脂およびその変性物からなる群から選ばれた1種以上の他の皮膜剤との混合物からなる。これらの中でも生分解性を有するものが好ましい。

ポリカプロラクトンへの放射線照射は、肥料等の粒状品に皮膜をコーティング後放射線照射をしても、コーティング前の原料ポリカプロラクトンに放射線照射を行ってもよい。

放射線を照射されるポリカプロラクトン（第1被膜材成分）は、単独であっても、又は、ポリカプロラクトン（第1被膜材成分）と他の少なくとも1の成分とが共存してもよい。ここで、他の少なくとも1の成分とは、他の皮膜剤（第2被膜材成分）、下記に述べる第3被膜材成分、第4被膜材成分等である。

本発明では、分解性被膜を有する粒状品の分解性被膜に覆われた中身は固体でも、ゼリー状でも、液体でもよく、固体は粒状でも粉体でもよい。

被膜材を、溶液又はエマルジョン状態にして、例えば粒状品に噴霧すると同時に、乾燥して被覆することにより被膜を有する粒状品が得られる。

【0010】

本発明に使用される原料ポリカプロラクトンとしては、数平均分子量が10,000～1,000,000が使用され、効率的な橋かけの点で20,000～500,000、さらに好ましくは50,000～300,000、100,000以上のものも橋かけの効率化の点で使用される。

上記分子量のポリカプロラクトンはJIS K6726の規定による相対粘度1.15～2.80を有するものであり、特に好ましくは1.50～2.80を有するものである。

市販のポリカプロラクトンとしてはプラクセル（ダイセル化学社製）等が挙げられる。

【0011】

本発明において、放射線処理後のポリカプロラクトンは、ゲル分率0.05～100%、好ましくは1%以上、さらに好ましくは5～90%を有するものである。

ゲル分率が上記範囲になるように照射することにより、橋かけが生じて融点が高くなり、引張強度、引裂強度が向上し、コーティング時の粒子間のブロッキング性が低下し、被膜の透明性が高くなる。

【0012】

ポリカプロラクトンは単一重合体であっても、共重合体であってもよい。

カプロラクトンと共重合させるモノマーとしては他のラクトン類、ラクチド類、後述する脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールなどが挙げられる。

【0013】

本発明においては、放射線の照射時期は、原料ポリカプロラクトン、原料ポリカプロラクトンと他の少なくとも1の成分とが共存した状態、コーティング中、コーティング後のいずれの段階でもよい。

また、初めに低線量で照射し、後の段階で高線量で照射する態様も含まれ、例えば原料ポリカプロラクトンペレット段階ではゲル分率0.01~10%、好ましくは0.05~1.0%になるように照射し、コーティング中又は後1~90%、好ましくは10~90%になるように照射することができる。

【0014】

本発明に係る放射線照射処理に使用される放射線源としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、紫外線等を使用することができるが、電子線、X線又はコバルト60からの γ 線がより好ましく、中でも電子加速器の使用による電子線や γ 線照射処理が高分子材料の橋かけ構造導入には最も便利である。

【0015】

本発明において他の皮膜剤として用いられる物質としては、天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリペプチド、オレフィン重合体、オレフィンを含む共重合体、塩化ビニリデン重合体、塩化ビニリデンを含む共重合体、ジエン系重合体、ワックス類、石油樹脂、油脂、澱粉およびその変性物等が挙げられる。これらは1種または2種以上がポリカプロラクトンと併用できる。

【0016】

本発明において用いられる生分解性セルロースエステルは、好ましくは平均置換度が、2.15以下（但し、実質的に0を含まない）であり、かつASTM（American Society for Testing and Materials）125209-91に準ずる試験方法において、発生する炭酸ガス量を基準として、4週間後に60重量%以上分解する生分解性セルロースエステルを含んでいる。以下、特に言及しない限り、平均置換度が2.15以下のセルロースエステルを、単に、低置換度セルロースエステルと略称する。

また、本発明に用いられる生分解性セルロースエステルは、平均置換度が2.15以下、平均重合度50~250、および残存する硫酸量に対するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の当量比0.1~1.1であるセルロースエステルを含む組成物であってもよい。

さらに、本発明に用いられる生分解性セルロースエステルは、低置換度セルロ

ースエステル単独で構成されていてもよく、低置換度セルロースエステルを10重量%以上含む、置換度の異なる複数のセルロースエステルで構成されていてもよい。

セルロースエステルとしては、例えば、セルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステルが例示される。これらのセルロースエステルは、単独でまたは二種以上混合して使用できる。これらのセルロースエステルのうち有機酸エステル、特に酢酸セルロースが好ましい。

セルロースエステル組成物に含まれる低置換度セルロースエステルは、平均置換度2.15以下、好ましくは1.0~2.15、さらに好ましくは1.1~2.0程度である。置換度が1.0未満であると、粒状品表面の耐水性が低下し、2.15を越えると他の成分との相溶性、溶融流動性のみならず、生分解性が著しく低下する。

低置換度セルロースエステル中に残存する硫酸量とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との当量比は、低置換度セルロースエステルの生分解性に大きな影響を及ぼす。生分解性に優れる低置換度セルロースエステルには、例えば、残存する硫酸量に対するアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の当量比が、0.1~1.1、好ましくは0.5~1.1程度のセルロースエステルが含まれる。アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の当量比が、0.1未満であると耐熱性が小さく、1.1を越えると、セルロースエステルの生分解性が低下する。

なお、前記硫酸は、セルロースエステルを製造する際に、触媒として使用する硫酸に由来する。硫酸は、遊離の硫酸のみならず、硫酸塩、スルホアセテートや硫酸エステルとして残存し、遊離していてもよい。セルロースエステル中に残存する総硫酸量は、 SO_4^{2-} 換算で、通常、 $1.8 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-2}$ 重量% (0.005~0.1モル%)程度である。

前記アルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等が含まれ、ア

ルカリ土類金属には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が含まれる。本発明に用いる生分解性セルロースエステルは、生分解性が改良された組成物であってもよく、この組成物は、平均置換度が2.15以下、平均重合度50～250、および残存する硫酸量に対するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の当量比0.1～1.1であるセルロースエステルを含んでいる。

本発明に用いられる生分解性セルロースエステルは、低置換度セルロースエステル単独で構成されていてもよく、低置換度セルロースエステルを含む限り、置換度の異なる複数のセルロースエステルを含んでいてもよい。置換度が異なる複数のセルロースエステルで構成された組成物は、前記低置換度セルロースエステルと他のセルロースエステル（以下、特に言及しない限り、単に高置換度セルロースエステルという）とを含む。

前記高置換度セルロースエステルの置換度は、低置換度セルロースエステルの置換度と異なっていればよく、置換基は低置換度セルロースエステルの置換基と同一であってもよく、異なってもよい。高置換度セルロースエステルには、生分解性に劣る高置換度セルロースエステル（例えば、置換度2.2以上、さらに好ましくは2.4以上のセルロースエステル）が含まれる。

また、好ましい高置換度セルロースエステルは、低置換度セルロースエステルと同一または類似の置換基、特に同一の置換基を有する場合が多い。前記同一または類似の置換基には、低置換度セルロースエステルが酢酸セルロースである場合、炭素数1～4程度の炭素数を有する有機酸エステル残基が含まれる。

置換度が異なる複数のセルロースエステルを含む組成物の特色は、低置換度セルロースエステルの含有量が少量であっても、セルロースエステルの生分解性を高めることができる点にある。低置換度セルロースエステルの含有量は、セルロースエステル全体の10重量%以上、好ましくは10～90重量%、さらに好ましくは10～75重量%（例えば、10～50重量%）程度である。低置換度セルロースエステルの含有量が10重量%以上であれば、生分解性に劣るセルロースエステルの生分解性を飛躍的に向上できる。セルロースエステル成分として低置換度セルロースエステルを10重量%以上含むセルロースエステル組成物は、ASTM 125209-91に準ずる試験方法において、発生する炭酸ガス量を

基準として、4週間後に20重量%以上、好ましくは25重量%以上分解する。
なお、低置換度セルロースエステルの含有量が増加するにつれて、セルロースエステルを短時間内に生分解できる。

このようなセルロースエステルにおける生分解の機構は、明確ではないが、低置換度セルロースエステルを少量含有させることにより、本来高置換度セルロースエステルに対して分解性を有しない微生物が馴化され、その結果、高置換度セルロースエステルをも分解するものと推測される。

なお、セルロースエステルは、置換度の大小に拘らず、慣用の方法で製造することができる。また、セルロースエステルの置換度は、セルロースと有機酸または酸無水物との反応に際して、一段の反応で置換度を調整してもよく、置換度の高いセルロースエステル（例えば、3置換体）を一旦製造した後、加水分解して置換度を調整してもよい。

【0017】

生分解性脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリカプロラクトン樹脂以外のポリエステル樹脂であり、縮合重合系で得られた脂肪族ポリエステル樹脂である。

上記脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリ乳酸、ポリ乳酸コポリマー等のヒドロキシカルボン酸のポリマー、コポリマー；低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステル、コポリエステル等が挙げられる。

ポリ乳酸としては、例えば、ECOPLA（カーギル社製）、ラクティ（島津製作所製）等が挙げられる。

低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステルとしては、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジオールと、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルが好ましい。

ジオール含有量は、20重量%～70重量%であり、かつ脂肪族ジカルボン酸含有量30重量%～80重量%のものが用いられる。

脂肪族ポリエステル樹脂としては、GPCによる標準ポリスチレン換算で数平均分子量が20,000以上200,000以下、好ましくは40,000以上のものが使用できる。

市販の脂肪族ジオール／脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルとしては、ポ

リエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等の生分解性のポリエステル樹脂、例えば、ビオノーレ（昭和高分子株式会社製）等を例示することができる。

脂肪族ジオール／脂肪族ジカルボン酸からの低分子量ポリエステルにヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネートを反応させてウレタン結合を形成させて高分子量化した脂肪族ポリエステル樹脂も使用することができる。

【0018】

他の被膜材としてのオレフィン重合体とは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、ポリブテン、ブテン・エチレン共重合体、ブテン・プロピレン共重合体、ポリスチレン等であり、オレフィンを含む共重合体とは、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタアクリル酸共重合体、エチレン・メタアクリル酸エステル共重合体、エチレン・一酸化炭素共重合体、エチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体等である。塩化ビニリデンを含む共重合体とは、塩化ビニリデン・塩化ビニル系共重合体であり、ジエン系重合体とは、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、クロロプレン重合体、ブタジエン・スチレン共重合体、EPDM重合体、スチレン・イソプレン共重合体等である。ワックス類とは、密ロウ、木ロウ、パラフィン等であり、天然樹脂とは、天然ゴム、ロジン等であり、油脂およびその変性物とは、硬化油、固形脂肪酸および金属塩等であり、ポリペプチドとはポリアミノ酸およびポリアミドエステル等であり、澱粉は天然澱粉または加工澱粉である。

【0019】

本発明において、被膜材の被覆用粒状物単位重量に対する重量百分率、すなわち被覆率は1～40%、好ましくは2～30%、さらに好ましくは4～20%の範囲である。

また、ポリカプロラク톤は、被膜材全体の10～100%（重量）、好ましくは50～100%の範囲で用いられ、他の被膜材は被膜材全体の0～90%（重量）、好ましくは0～50%の範囲で用いられる。

ポリカプロラクトンとポリ乳酸を用いる場合は、配合重量比率は、99/1～1/99であり、好ましくは90/10～60/40である。

ポリカプロラクトンとジオール／脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルを用いる場合は、好ましくは重量比率80/20～20/80の範囲で配合される。

ポリ乳酸、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステル、ポリカプロラクトンの生分解ポリマーの三種を混合して用いる場合は、好ましくはジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステルとポリカプロラクトンの重合比率が30/70～70/30であり、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの重合比率が20/80～80/20であるように配合する。

なお、必要に応じて混合可能な下記第3被膜材成分、第4被膜材成分等が用いられる。

【0020】

使用できる第3被膜材成分としては、溶出調整剤としての界面活性剤、不溶性フィラーとしてのタルク、炭酸カルシウム、金属酸化物、その他各種滑剤、可塑剤、熱安定剤等が挙げられる。これらの混合物は、均一に分散することが必要である。不均一になれば、一部の微粒子が片寄って被膜材の連続相が損なわれ、被膜の効果が失われる。

【0021】

本発明では、さらに必要に応じて第4被膜材成分が用いられる。このような第4被膜材成分としては、例えば、光分解促進剤および生分解促進剤、溶出調整剤、フィラー、セルロース粉末等が挙げられ、これら成分を均一に分散して用いることができる。

光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアンニン等の光励起材、アナターゼ型酸化チタン、エチレンー酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤等が例示される。これらの光分解促進剤は、1種または2種以上使用できる。光分解促進剤を用いると、セルロースエステルを

光分解できる。そのため、光分解性とあいまって、生分解性を高めることができる。

生分解促進剤としては、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸等の炭素数 2～6 程度のオキソ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸等の炭素数 2～6 程度の低飽和ジカルボン酸等）等の有機酸；これらの有機酸と炭素数 1～4 程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸等の炭素数 2～6 程度の有機酸が含まれる。これらの生分解促進剤は 1 種または 2 種以上使用できる。

また生分解促進剤としては、生分解酵素、例えば、リパーゼ、セルラーゼ、エステラーゼ等の加水分解酵素も含まれる。生分解酵素は、溶剤に懸濁、或いは、分散させて用いることができる。なお前記の光分解促進剤と生分解促進剤とは併用使用することができる。また、被覆された顆粒の凝集防止にセルロース粉末を混入することも可能である。

【0022】

本発明では、被膜材を水又は揮発性有機溶剤に溶解あるいは分散させて、高温に保持し、噴霧状に粒状品の表面に添加すると同時に、その位置に高速熱風流を当て瞬時に乾燥しつつ、被覆することにより粒状品が得られる。有機溶剤としては、アセトンのようなケトン類；ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノールのようなアルコール類；酢酸エチルのようなエステル類；メタン塩化物のような塩素化炭化水素等が挙げられる。

【0023】

本発明は、コーティング肥料、コーティング農薬、カプセル化薬品、ノーカーボン紙用マイクロカプセル等種々の分野に利用することができる。

【0024】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

放射線照射：原料ポリカプロラクトン又はコーティング肥料に電子線もしくは

γ 線を照射した。

メルトインデックス (MI) : 190℃における2160 g荷重の時の流動特性を示す値である。

【0025】

(参考例1)

ポリカプロラク톤のペレット (メルトインデックス2.57 g/10分) を融点以上に加熱したのち50℃に冷却し、非晶状態にある内に放射線として電子線を60 kGyおよび160 kGy照射したところ、得られた処理ペレットのメルトインデックスはそれぞれ0.05 g/10分 (後記ゲル分率60%) および0.03 g/10分 (ゲル分率80%) であった。該未処理ペレットおよび処理ペレットの粉碎物を都市下水汚泥環境下にて、JIS K6950に準じた25℃、4週間の生分解性試験に供した。その結果、未照射処理品の分解率が55%であったのに対し、照射処理品はそれぞれ86.2%、77.2%であった。更に照射処理品を200℃の試料について同様に生分解性試験を行った。その結果、分解率はそれぞれ87.0%、87.8%であった。

照射線種を電子線から γ 線に変えて行い、同様の試験結果を得た。

【0026】

(参考例2)

参考例1で使用したポリカプロラク톤に常温で、電子線を10、20、40、100 kGy照射してMIとゲル分率 (%) の変化を測定し、それぞれ順番に下記の値を得た。

電子線照射量 (kGy) : 0、10、20、40、100

MI (g/10min) : 2.6、1.0、0.5、0.1、0.08

ゲル分率 (%) : 0、0.1、0.2、0.3、23.7

【0027】

参考例2で20 kGy照射カプロラク톤から得られたシートを10 cm平方にカットしたサンプルを70℃の温水に浸漬し収縮率を測定した。

この結果、未照射カプロラク톤から得られたシートでは溶融してしまったが、20 kGy照射シートは溶融することなく、MD方向に60%、TD方向に3

0%収縮した。

【0028】

[実施例 1]

(コーティング肥料の製造)

本発明の一例の装置としては、噴流塔は、塔径 200mm、高さ 180mm、空気噴出径は 42mm であり、肥料投入口、排ガス噴出口を有する。噴流用空気はブローアーから送られ、オリフィス流量計、熱交換器を経て噴流塔に至る。流量は流量計、温度は熱交換器で管理され、排ガスは排ガス噴出口から塔外に導かれる。

被覆処理に供する粒状品は、肥料投入口から所定の熱風を通して投入し、噴流を形成させる。被膜処理は被覆粒子温度が所定の温度になってから、ポリカプロラクトン (PCL) 100 重量部にタルク 100 重量部を加えて分散させた被覆液を、液体ノズルを通して噴霧状で噴流に向かって吹き付ける。被覆液調製は、液タンクに所定量の被膜材と溶剤を入れ、溶剤の沸点近くで攪拌しながら行う。被覆液の供給は、ポンプによってノズルに送られるが、この系は温度を保持するための十分な保温をしておく。所定の被覆液を供給したならば、ポンプを止めた後、ブローアーを止める。被覆された肥料は、抜出口から取り出される。

液体ノズル：開口 0.8mm フルコン型

熱風量： $4\text{ m}^3/\text{min}$

熱風温度：100℃

肥料の種類：5～7 mesh の燐硝安加里

肥料投入量：5 kg

被覆液濃度：固形分 5 重量%

被覆液供給量：0.5 kg/min

被覆時間：10 分

被覆率（対肥料）：5.5 重量%（ただし、界面活性剤分を含む）

溶剤：テトラヒドロフラン (THF)

低置換度酢酸セルロース；ダイセル化学工業（株）製 [酢化度 51.0、6% アセトン溶液の粘度 98 cps]

PCL：ダイセル化学工業（株）製ポリカプロラクトン [PCL-H7]

【0029】

(コーティング肥料の放射線照射および生分解テスト)

前記の製造方法によって、被覆燐硝安加里の製造を行った。その後、コーティング肥料に、電子線を10、20、40、100kGy照射した。被覆された本例のサンプル50粒を一粒ずつ二面をカットし、水中に静置して内部の肥料分を除去した後、乾燥し微粉碎をして、JIS K6950 (活性汚泥による好氣的生分解度試験方法) により分解率を求めた。使用した活性汚泥は姫路市下水処理場返送汚泥を利用した。

その結果、28日後の生分解率は、90～70%の範囲にあった。コーティング肥料は、袋詰めして、夏場に堆積、保存しておいてもブロッキングを起こさなかった。

これに対して、放射線を非照射の物では、ブロッキングを起こした。

【0030】

[実施例2]

ポリカプロラクトン：低置換度酢酸セルロースの60：40重量%の組成物100重量部にタルク100重量部を加えて分散させた被覆液を使用した他は実施例1と同様にしてコーティング肥料を製造した後、放射線を20kGy照射した。

その結果、28日後の生分解率は、80%であった。コーティング肥料は、袋詰めして、夏場に堆積、保存しておいてもブロッキングを起こさなかった。

【0031】

本発明の粒状品は、例えば肥料では肥効持続期間の調節ができ、肥料分溶出後、被膜は、土壌微生物により崩壊、分解し、土壌中に残留せず、作物の栽培期間後の残留成分量は被膜が崩壊、分解することによりなくなり、肥培管理が容易になる等の効果を有するとともに、貯蔵時に粒子間のブロッキングを生じない。

【0032】

【発明の効果】

本発明によれば、自然環境下に放置されても分解して残留せず、保存安定性に優れたコーティング肥料、コーティング農薬、カプセル化薬品又はノーカーボン

特平 10-314490

紙用マイクロカプセルが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 自然環境下に放置されても分解して残留せず、保存安定性に優れたコーティング肥料、コーティング農薬又はノーカーボン紙用マイクロカプセルのような分解性被膜を有する粒状品を提供する。

【解決手段】 ポリカプロラクトン単独、又はポリカプロラクトンと天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、オレフィン重合物、オレフィンを含む共重合物、塩化ビニリデン重合物、塩化ビニリデンを含む共重合物、ジエン系重合物、ワックス類、石油樹脂、油脂およびその変性物からなる群から選ばれた1種以上の他の皮膜剤との混合物を粒状品の表面に被覆した後、放射線照射してなる分解性被膜を有する粒状品。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002901
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100090491
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビ
ル 三浦特許事務所
【氏名又は名称】 三浦 良和

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社

